

Silanized silicas

Patent number: EP0808880

Publication date: 1997-11-26

Inventor: HARTMANN WERNER DR (DE); MEYER JUERGEN DR (DE); JACOBSEN HAUKE DR (DE); HENNIG THOMAS DR (DE); KARBE HENNIG (DE); SCHACHTELY UWE (DE)

Applicant: DEGUSSA (DE)

Classification:

- **International:** C09C1/30; C09C3/12; C09D7/12; B01J2/30; C09K3/14

- **european:** C01B33/18; C08K3/36; C09C1/30D12; C09D7/00E; C09G1/00; C09K3/10

Application number: EP19970105909 19970410

Priority number(s): DE19961016781 19960426

Also published as:

JP10087317 (A)
EP0808880 (A3)
DE19616781 (A1)
EP0808880 (B1)
CA2203726 (C)

Cited documents:

DE2403783
US4208316

Abstract of EP0808880

Silica has a specific surface area of 80-400 m²/g, primary particle size of 7-40 nm, tamped density of 50-300 g/l, pH or 3-10, carbon content of 0.1-15% and dibutyl phthalate (DBP) value < 200%. Also claimed is a method of preparing silanised silica (I).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 808 880 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.11.1997 Patentblatt 1997/48(51) Int. Cl.⁶: C09C 1/30, C09C 3/12,
C09D 7/12, B01J 2/30,
C09K 3/14

(21) Anmeldenummer: 97105909.2

(22) Anmeldetag: 10.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

- Meyer, Jürgen, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
- Jacobsen, Hauke, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
- Hennig, Thomas, Dr.
63571 Gelnhausen (DE)
- Karbe, Hennig
65462 Gustavsburg (DE)
- Schachtely, Uwe
63517 Rodenbach (DE)

(30) Priorität: 26.04.1996 DE 19616781

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)(72) Erfinder:
• Hartmann, Werner, Dr.
64832 Babenhausen (DE)

(54) Silanisierte Kieselsäure

(57) Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

Spezifische Oberfläche	m ² /g	80 - 400
Primärteilchengröße	nm	7 - 40
Stampfdichte	g/l	50 - 300
pH		3 - 10
Kohlenstoffgehalt	%	0,1 - 15
DBP-Zahl	%	< 200

wird hergestellt, indem man eine Kieselsäure unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, nachmischt, tempert, anschließend destrukturiert/verdichtet und nachvermahlt.

EP 0 808 880 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine niedrig verdickende, silanisierte Kieselsäure, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist eine silanisierte Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

10	Spezifische Oberfläche	m ² /g	80 - 400
	Primärteilchengröße	nm	7 - 40
	Stampfdichte	g/l	50 - 300
	pH		3 - 10
15	Kohlenstoffgehalt	%	0,1 - 15
	DBP-Zahl	%	< 200

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der silanisierten, niedrig verdickenden Kieselsäure, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprührt, 15 bis 30 Minuten nachmischt, bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert und anschließend die hydrophobe silanisierte Kieselsäure durch mechanische Einwirkung (zum Beispiel in einer Kugelmühle) destrukturiert/verdichtet und in einer Mühle (zum Beispiel Luftstrahlmühle, Stiftmühle) nachvermählt.

Als Kieselsäure kann bevorzugt eine pyrogen auf dem Wege der Flammenhydrolyse von SiCl₄ hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden.

Als Oberflächenmodifizierungsreagens kann beispielsweise Hexamethyldisilazan eingesetzt werden.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß niedrig verdickenden, silanisierten Kieselsäure zur Herstellung von niedrigviskosen Polymersystemen mit niedriger Fließgrenze, wie zum Beispiel 1- und 2-komponentige peroxidkondensations- und additionsvernetzende Siliconkautschukmassen, Klebstoffen, Abformmassen, Dichtmassen usw., ihre Verwendung als Mattierungsmittel, zum Beispiel in Lacken, Folien, als Free-flow-Mittel (zum Beispiel SAP, Feuerlöschpulver), zur Herstellung von Kabelgelen,
- 35 als Antisedimentationsmittel in flüssigen Kunststoffsystemen und Reaktionsharzen (zum Beispiel synth. Marmor, Polymerbeton, Zahnersatz), als Poliermittel und/oder Putzkörper.

Die erfindungsgemäß niedrig verdickende, silanisierte Kieselsäure weist die folgenden Vorteile auf:

- In Polymersystemen, die mit synthetischen Kieselsäuren verstärkt werden, werden erst bei sehr hohen Füllgraden 40 gute mechanische Festigkeiten erzielt. Dies gelingt bei bekannten Kieselsäuren nur durch eine in-situ Hydrophobierung der Verstärkerkieselsäure beim Herstellen/Compoundieren von entsprechenden Dicht-, Abform- und Dupliermassen etc. Diese Verfahrensweise ist sehr zeit- und energieaufwendig.

- Die erfindungsgemäß Kieselsäure ermöglicht durch ihre geringe Verdickungswirkung und niedrige Fließgrenze beispielsweise hohe Füllgrade und damit gute mechanische Festigkeiten. Der o. g. aufwendige Compoundierprozeß 45 kann weitgehend entfallen.

Das erfindungsgemäß Verfahren weist den Vorteil auf, daß aufgrund der kontinuierlichen Prozeßführung verhindert Schwankungen in der Produktqualität auftreten.

Beispiel

50

Aerosil 200 wird mit 4,3 Teilen Wasser und 18,5 Teilen HMDS (Hexamethyldisilazan) gemischt und 140 °C getempert. Die hydrophobe silanisierte Kieselsäure wird anschließend auf einer kontinuierlich arbeitenden Vertikalkugelmühle auf ca. 250 g/l verdichtet. Danach wird die Kieselsäure mittels einer Luftstrahlmühle nachvermahlen.

Die erhaltene Kieseläsüre hat folgende Eigenschaften:

55

Beispiel	BET m ² /g	Stampfdichte g/l	pH	C-Gehalt	Trocknungsverlust %	Glühverlust %	DBP- Zahl %
5 VT 1128/1	145	188	7,3	2,7	2,4	0,3	90

10 Anwendungstechnische Prüfung

2K-RTV-Silicone Rubber (Füllgrad 20 %)

15

Rheologie:	Fließgrenze	1,9 Pa
	Viskosität	30,9 s ⁻¹

20

Mechanische Eigenschaften:	Zugfestigkeit Bruchdehnung Weiterreißfestigkeit Shore A Härte	1,7 N/mm ² 230 % 14,0 N/mm 34
----------------------------	--	---

30

Patentansprüche

35 1. Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

40

Spezifische Oberfläche	m ² /g	80 - 400
Primärteilchengröße	nm	7 - 40
Stampfdichte	g/l	50 - 300
pH		3 - 10
Kohlenstoffgehalt	%	0,1 - 15
DBP-Zahl	%	< 200

45

- 50 2. Verfahren zur Herstellung der silanisierten Kieselsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprührt, 15 bis 30 Minuten nachmischt, bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert, anschließend die hydrophobe silanierte Kieselsäure durch mechanische Einwirkung destrukturiert/verdichtet und in einer Mühle nachvermahlt.
- 55 3. Verwendung der silanisierten Kieselsäure gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von niedrigviskosen Polymersystemen mit niedriger Fließgrenze als Mattierungsmittel (zum Beispiel in Lacken, Folien), Freeflow-Mittel (zum Beispiel SAP, Feuerlöschpulver), Kabelgele, Antisedimentationsmittel in flüssigen Kunststoffsystemen und Reaktionshar-

EP 0 808 880 A2

zen, Poliermittel und Putzkörper.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55